



Nâng cao hoạt tính xúc tác quang trên sự phân hủy xanh metylen của TiO_2 bằng việc lai ghép oxit kim loại chuyển tiếp M_xO_y ($\text{M} = \text{Fe}, \text{V}, \text{W}$)

Enhanced photocatalytic performance for methylene blue degradation of TiO_2 by transition metal oxides hybrid M_xO_y ($\text{M} = \text{Fe}, \text{V}, \text{W}$)

Lê Thị Thanh Thúy^{1*}, Phạm Thị Loan², Nguyễn Thị Tuyền³

¹Khoa KHTN, Trường Đại học Quy Nhơn, 170 Đường An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định

²Tổng Cục Thủy sản, Bộ Nông nghiệp và phát triển Nông thôn

³Trường Đại học Công đoàn

*Email: lethithanhthuy@qnu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 27/3/2021

Accepted: 15/7/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

TiO_2 photocatalysis, $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$, methylene blue

ABSTRACT

Water contamination along with the environmental issues resulted by industrial wastewaters have caused a trend in applying semiconducting photocatalysts, among which TiO_2 composites have been particularly focused on to overcome the drawbacks of titanium(IV) oxide. The experimental results indicated that TiO_2 is combined transition metal oxides M_xO_y ($\text{M} = \text{Fe}, \text{V}, \text{W}$) for higher photocatalytic activity than pure TiO_2 for the degradation of methylene blue 20mg/l (MB) under visible light irradiation. The improvement of photocatalytic activity can be attributed to the reduction of the electron-hole recombination rate due to the formation of $\text{M}_x\text{O}_y/\text{TiO}_2$. Electron can transfer easily in the composite with bandgap energy is smaller than pure TiO_2 . The result is the light absorption of the modified TiO_2 showed an apparent extension to visible light region with $\text{TiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$. The photocatalysis efficiency under visible light irradiation of $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$ is higher than $\text{TiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ due to the valence potential energy of WO_3 is very large, can oxidize water to create OH^\bullet to help decompose strongly organic substances.

Giới thiệu chung

Trong số các vật liệu bán dẫn, titanium dioxide (TiO_2) ở dạng pha anatase đã được chứng minh là chất xúc tác quang tuyệt vời và được sử dụng rộng rãi để làm xúc tác quang phân hủy các chất hữu cơ gây ô nhiễm nhờ tính chất vật lý và hóa học ổn định, khả năng oxy hóa và hoạt tính xúc tác cao, độ bền vật liệu lớn, dễ sản xuất và chi phí thấp [1]. Tuy nhiên hạn chế chính đối với việc sử dụng TiO_2 trong thương mại là do độ rộng

vùng cấm của nó và tỷ lệ tái tổ hợp tương đối cao của các cặp electron và lỗ trống [2]. Việc khắc phục những nhược điểm của TiO_2 bằng cách pha tạp với kim loại [3,4] và phi kim [5] đã được nghiên cứu nhằm cải thiện hoạt tính xúc tác quang của TiO_2 dưới bức xạ khả kiến. Tuy nhiên những nghiên cứu gần đây cho thấy việc lai ghép TiO_2 với các chất bán dẫn của oxit kim loại chuyển tiếp có năng lượng vùng cấm nhỏ hơn để tạo hệ bán dẫn liên hợp đã giúp khắc phục những nhược điểm của vật liệu xúc tác quang TiO_2 trong việc tái kết

<https://doi.org/10.51316/jca.2021.108>

hợp electron và lỗ trống quang sinh, chuyển vùng hoạt động của xúc tác về vùng khả kiến [6,7,8]. Trong nghiên cứu này chúng tôi muốn chứng minh hiệu quả xúc tác quang vùng khả kiến của TiO₂ tăng lên đáng kể nhờ sự lai ghép với một số oxit kim loại chuyển tiếp M_xO_y (M_xO_y = Fe₂O₃, V₂O₅, WO₃). Hiệu quả của xúc tác quang TiO₂-M_xO_y được thực hiện trên phẩm nhuộm xanh metylen (MB).

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp vật liệu

Hóa chất

TTIP (tetraisopropyl orthotitanate 98%), acid nitric (HNO₃ 68 %), ancol etylic (C₂H₅OH 99,7% - PA); Fe(NO₃)₃.9H₂O (Sigma Adrich); amoni vanadat (NH₄VO₃) tinh khiết; natri vonframmat dihydrat Na₂WO₄.2H₂O (Merck), rhodamine B (C₂₈H₃₁ClN₂O₃); xanh metylen (C₁₆H₁₈ClN₃S.3H₂O).

Tổng hợp vật liệu TiO₂-M_xO_y

- Dung dịch A: 6 ml TTIP hòa tan vào 34 ml C₂H₅OH khan.
- Dung dịch B: 17 ml C₂H₅OH khan; 0,4 ml HNO₃; muối amoni vanadat với phần trăm khối lượng V trong mẫu là 8,6% (mẫu TiO₂-V₂O₅)^[9] hoặc muối Fe(NO₃)₃.9H₂O với phần trăm khối lượng Fe trong mẫu là 2,3% (mẫu TiO₂-Fe₂O₃)^[10] hoặc muối natri vonframmat dihydrat với phần trăm khối lượng W trong mẫu là 15% (mẫu TiO₂-WO₃)^[11]; 1,6 ml nước cất.

Sau đó, nhỏ từ từ từng giọt dung dịch A vào dung dịch B đồng thời khuấy mạnh ở nhiệt độ thường. Hỗn hợp thu được được khuấy ở nhiệt độ phòng trong 2 giờ cho đến khi thu được dạng sol trong suốt. Sol sau đó được làm già đi ở nhiệt độ thường trong 2 ngày sẽ thu được gel. Gel được sấy khô ở 100°C trong 24 giờ, rồi chuyển sang nung trong 3 giờ ở 450°C ta thu được vật liệu TiO₂-M_xO_y.

Vật liệu TiO₂ không pha tạp cũng được tổng hợp tương tự nhưng ở dung dịch B không cho thêm muối của các kim loại chuyển tiếp Fe, V, W.

Thí nghiệm khảo sát hoạt tính xúc tác

Cho 100 ml dung dịch thuốc nhuộm xanh metylen 20mg/l vào cốc 250 ml, sau đó thêm xúc tác, khuấy ở tốc độ không đổi trong bóng tối 30 phút để đạt cân bằng hấp thụ. Sau đó chiếu sáng bằng đèn Led 40W

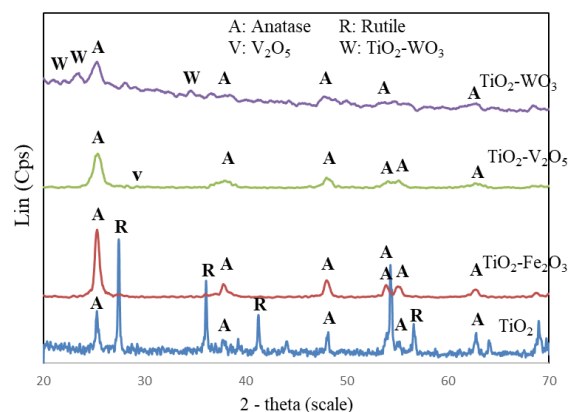
và bắt đầu tính thời gian phân huỷ. Trong quá trình thực hiện thí nghiệm, để làm giảm nhiệt độ của dung dịch thuốc nhuộm, khi bị chiếu sáng bởi đèn Led, cốc thí nghiệm đã được đặt bên trong một chậu có nước chảy qua liên tục. Nồng độ thuốc nhuộm còn lại được xác định bằng phương pháp trắc quang.

Phương pháp phân tích

Thành phần pha của TiO₂ được xác định bằng phương pháp XRD (D8 – Advance 5005). Khả năng hấp thụ ánh sáng của các hệ xúc tác được đặc trưng bằng phổ hấp thụ UV-Vis (Tasco-V670 photospectrometer). Thành phần nguyên tố trong mẫu được xác định bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X - EDX (JEOL-JSM 6490). Nồng độ MB được xác định bằng phương pháp trắc quang tại bước sóng 663 nm (UV-vis Novaspec II, Đức).

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng vật liệu

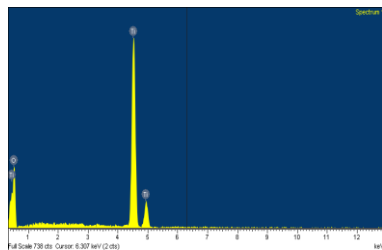


Mẫu	TiO ₂	TiO ₂ -Fe ₂ O ₃	TiO ₂ -V ₂ O ₅	TiO ₂ -WO ₃
Kích thước hạt \bar{r} (nm)	9	4	5	7

Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu TiO₂ và TiO₂-Fe₂O₃, TiO₂-V₂O₅, TiO₂-WO₃

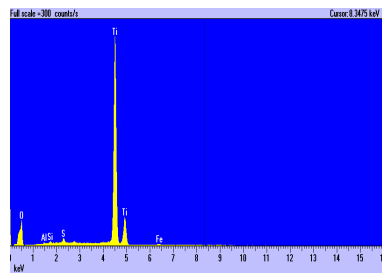
Giản đồ XRD (hình 1) cho thấy với cùng điều kiện tổng hợp mẫu thì mẫu TiO₂ không lai ghép pha rutile chiếm ~ 70%, sau khi được lai ghép với các oxit M_xO_y (Fe₂O₃, V₂O₅, WO₃) thì chỉ cho các pic đặc trưng ở dạng pha anatase tại các vị trí 2θ = 25,26°; 37,78°; 38,56°; 48,00°; 53,90°; 53,92° và 62,52°. Điều này cho thấy sự pha tạp các oxit M_xO_y có thể ngăn sự chuyển pha từ anatase sang rutile [12]. Giản đồ XRD của các mẫu TiO₂-V₂O₅, TiO₂-WO₃ có sự xuất hiện thêm các pic đặc trưng của V₂O₅ (14%) và WO₃ (7%) cho thấy đã có sự

chuyển V, W thành các oxit để lai ghép với TiO₂. Kích thước hạt trung bình được tính theo công thức được tính theo công thức Debye scherrer cho thấy các mẫu sau khi lai ghép có kích thước nhỏ hơn mẫu TiO₂ không pha tạp. Điều này cho thấy quá trình lai ghép có thể làm giảm khả năng kết tụ các hạt TiO₂.



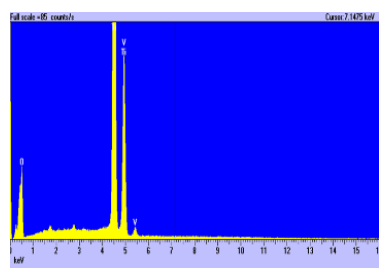
Nguyên tố	% khối lượng
O	55,55
Ti	44,45
Tổng	100,00

(Hình 2a)



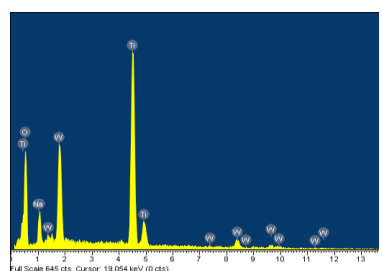
Nguyên tố	% khối lượng
O	79,96
Ti	19,77
Fe	0,27
Tổng	100,00

(Hình 2b)



Nguyên tố	% khối lượng
O	34,22
Ti	62,70
V	3,08
Tổng	100,00

(Hình 2c)



Nguyên tố	% khối lượng
O	38,18
Ti	42,19
W	19,63
Tổng	100,00

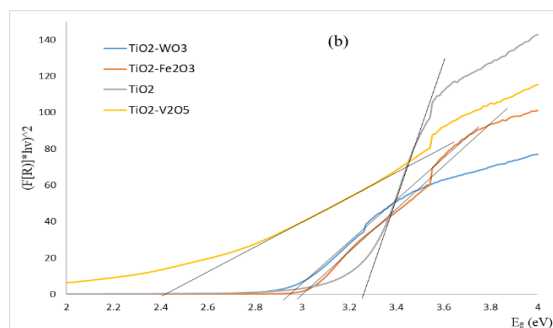
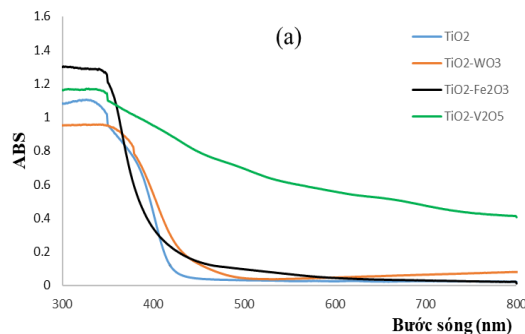
(Hình 2d)

Hình 2: Phổ EDX của các mẫu TiO₂ (2a) và TiO₂-Fe₂O₃ (2b), TiO₂-V₂O₅ (2c), TiO₂-WO₃ (2d)

Kết quả phân tích phổ EDX (hình 2) của mẫu TiO₂-M_xO_y cho thấy thành phần các nguyên tố ngoài những nguyên tố chính Ti, O còn có sự tồn tại của nguyên tố kim loại chuyển tiếp M với tỉ lệ % số mol của M/Ti khoảng 0,5% với Fe, 3% với V, 13% với W. Kết quả này gần với tỉ lệ % kim loại M theo tính toán pha tạp ban đầu. Điều này cho thấy sự thành công trong quá trình tổng hợp vật liệu nano TiO₂-M_xO_y.

Phổ hấp thụ UV-Vis (hình 3) cho thấy vùng hấp thụ của TiO₂ được mở rộng về phía vùng sáng khả kiến khi

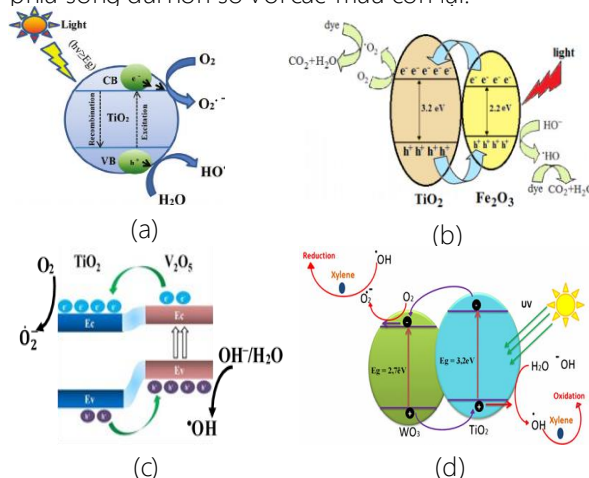
lai ghép với các oxit M_xO_y (Fe₂O₃,V₂O₅, WO₃). Tuy nhiên ở mẫu TiO₂-V₂O₅ biến hấp thụ được mở rộng hơn và năng lượng vùng cấm thấp hơn các mẫu còn lại. Điều này có thể giải thích dựa vào hình 4 mô phỏng cơ chế tương tác e⁻/h⁺ trong hệ composite TiO₂-M_xO_y [2,13,14,15] khi bị ánh sáng kích thích.



Mẫu	TiO ₂	TiO ₂ -Fe ₂ O ₃	TiO ₂ -V ₂ O ₅	TiO ₂ -WO ₃
Eg (eV)	3,2	3,0	2,4	2,9

Hình 3: Phổ UV-Vis DRS (a) và Eg (b) của các mẫu TiO₂ và TiO₂-Fe₂O₃, TiO₂-V₂O₅, TiO₂-WO₃

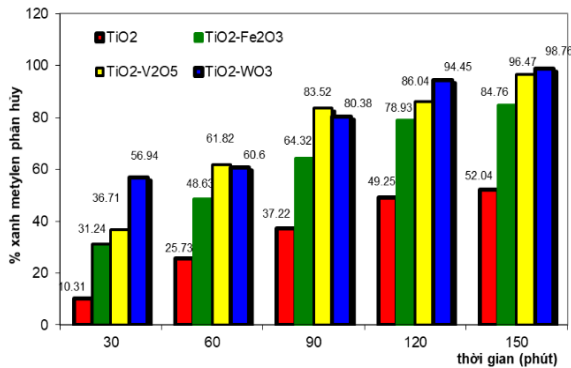
Quan sát hình 4 cho thấy, vùng dẫn của V₂O₅ và TiO₂ rất gần nhau nên thuận lợi cho sự chuyển electron từ V₂O₅ sang TiO₂, năng lượng kích thích cho sự nhảy electron nhỏ nên vật liệu TiO₂-V₂O₅ có biến hấp thụ về phía sóng dài hơn so với các mẫu còn lại.



Hình 4: Cơ chế xúc tác quang của TiO₂ (a),TiO₂-Fe₂O₃ (b), TiO₂-V₂O₅ (c), TiO₂-WO₃ (d)

Các mẫu sau khi lai ghép thêm các oxit kim loại chuyển tiếp vào TiO₂ đã góp phần làm giảm năng lượng vùng cấm, xúc tác chuyển vùng hoạt động về vùng khả kiến và hiệu quả của xúc tác càng được tăng lên.

Khảo sát hoạt tính xúc tác quang của vật liệu tổng hợp đối với sự phân hủy phẩm màu xanh metylen 20mg/l



Hình 5: Đồ thị biểu diễn % xanh metylen phân hủy theo thời gian của các mẫu TiO₂ và TiO₂-Fe₂O₃, TiO₂-V₂O₅, TiO₂-WO₃

Dựa vào kết quả xử lý MB cho thấy với vật liệu TiO₂ không pha tạp với năng lượng vùng cấm 3,0 – 3,2 eV không thích hợp khi được sử dụng trong điều kiện ánh sáng khả kiến và khả năng tái kết hợp e⁻/h⁺ cao nên hoạt tính xúc tác quang thấp. Với vật liệu TiO₂-Fe₂O₃, dựa vào phổ UV vis (hình 3) và cơ chế xúc tác quang (hình 4) cho thấy các xúc tác TiO₂-Fe₂O₃, TiO₂-V₂O₅, TiO₂-WO₃ có thể hoạt động trong vùng ánh sáng khả kiến và có hoạt tính xúc tác cao hơn TiO₂ nhờ vào sự hỗ trợ của hai cặp chất bán dẫn M_xO_y có năng lượng vùng cấm thấp đóng vai trò chất hấp thụ ánh sáng khả kiến và electron được lưu giữ lâu hơn tại vùng dẫn của TiO₂. Khi cư trú trên vùng dẫn TiO₂, các electron này có thể dễ dàng khử các phân tử oxy hấp thụ trên bề mặt vật liệu để tạo ra các gốc O_2^- . Các lỗ trống ở vùng hóa trị M_xO_y có thể năng tương đối lớn nên chúng có thể oxi hóa trực tiếp để phân hủy các hợp chất hữu cơ trên bề mặt vật liệu. Do đó hoạt tính xúc tác quang vùng khả kiến của TiO₂ được tăng cường khi pha tạp M_xO_y.

Kết quả hình 5 cũng cho thấy hệ xúc tác TiO₂-WO₃ cho hoạt tính cao hơn hai hệ TiO₂-Fe₂O₃, TiO₂-V₂O₅ mặc dù năng lượng kích thích cho hoạt tính xúc tác quang của vật liệu WO₃ lớn. Điều này được giải thích do thế năng vùng hóa trị của WO₃ rất lớn, lớn hơn thế oxi hóa của nước để tạo thành các gốc OH[•]. Do đó hệ lai ghép TiO₂/WO₃ có hoạt tính rất mạnh, có thể phân hủy sâu hơn các chất gây ô nhiễm so với các hệ còn lại.

Kết luận

Qua quá trình lai ghép TiO₂ với một số oxit kim loại chuyển tiếp để tạo cặp chất bán dẫn đã cho được vật liệu có khả năng hấp thụ ánh sáng khả kiến đặt biệt vật liệu TiO₂-V₂O₅ có biên hấp thụ được mở rộng về phía sóng dài. Hoạt tính của xúc tác cũng tăng cao nhờ sự hỗ trợ của các oxit M_xO_y có năng lượng vùng cấp thấp đóng vai trò chất hấp thụ ánh sáng khả kiến giúp lưu giữ electron, ngăn sự tái kết hợp e⁻/h⁺. Đặc biệt với hệ lai ghép TiO₂-WO₃ được đánh giá thuộc nhóm cặp chất bán dẫn hệ thế hệ III, có khả năng tăng hoạt tính xúc tác của TiO₂ lên rất nhiều nhờ thế năng vùng hóa trị của WO₃ rất lớn, có thể oxi hóa nước để tạo gốc tự do OH[•] giúp phân hủy mạnh các chất hữu cơ khó phân hủy sinh học. Kết quả này đã mở ra triển vọng chế tạo vật liệu bán dẫn có hoạt tính xúc tác quang cao trong vùng khả kiến và có độ bền lớn.

Tài liệu tham khảo

- G. Sujatha, S. Shanthakumar and F. Chiampo, Environ. 7 (47) (2020) 1-13. <https://doi.org/10.3390/environments7060047>
- U.G Akpan., B.H Hameed., Appl. Catal. A: General 375 (2010) 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.12.023>
- M. Kang, S.-J. Choung, J.Y. Park, Catal. Today 87 (2003) 87-97. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2003.09.011>
- M.J. Armstrong, D.M. Burke, T. Gabriel, C. O'Regan, C. O'Dwyer, N. Petkovac and J.D. Holmes, J. Mater. Chem. A 1 (2013) 2568-12578. <https://doi.org/10.1039/C3TA12652H>
- Xue Wang et al., Catal. Today 327 (2019) 182-189. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.007>
- X. Chen, M. Wan, M. Gao, Y. Wang, D. Yi, Chin. J. Chem. Eng. 28 (2020) 2474-2482. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.06.018>
- H. Fu, S. Sun, X. Yang, W. Li, X. An, H. Zhang, Y. Dong, X. Jiang, A. Yu, Powder Technol. 328 (2018) 389-396. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.01.067>
- S. Bai, et al., Appl. Surf. Sci 103 (2015) 1-30. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.103>
- L. Xiea, P. Liu, Z. Zheng, S. Weng, J. Huang, Appl. Catal. B 184 (2016) 347-354. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.11.014>
- B. Palanisamy et al., J. Hazard. Mater. 52 (2013) 233-242. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.060>

11. C-S. Hsu, C-K. Lin, C-C Chan, C-C Chang, C-Y. Tsay, *Thin Solid Films* 494 (2006) 228-233. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.124>
12. M.C. Nevárez-Martínez, et al., *Molecules* 22 (2017) 2-16. <https://doi.org/10.3390/molecules22040580>
13. H. Koohestani, *Micro & Nano Lett.* 4(6) (2019) 678 - 682. <https://doi.org/10.1049/mnl.2018.5583>
14. H.A. Rangkooy, H. Ghaedi, F. Jahani, *J. Environ. Chem. Eng.* 7 (2019) 103247-103258. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103247>